

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—52063

⑤ Int. Cl.³G 03 G 5/06
5/04

識別記号

1 0 1
1 1 2
1 1 5

庁内整理番号

7381—2H
7381—2H
7381—2H

④ 公開 昭和55年(1980)4月16日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 電子写真用感光体

① 特 願 昭53—125145

② 出 願 昭53(1978)10月13日

⑦ 発 明 者 酒井清

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑦ 発 明 者 橋本充

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑦ 発 明 者 川上とみ子

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑦ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

⑦ 代 理 人 弁理士 星野恒司 外2名

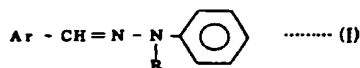
明 細 書

発明の名称

電子写真用感光体

特許請求の範囲

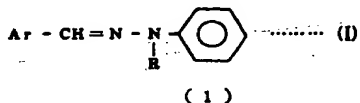
導電性支持体上に形成せしめた感光層の中に下記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物を含有せしめたことを特徴とする電子写真用感光体。



式中 Ar は置換または非置換の縮合多環式基、または複素環式基を表わし、R はメチル基、エチル基、ベンジル基またはフェニル基を表わす。

発明の詳細な説明

本発明は、電子写真用感光体に関し、さらに詳しくは、導電性支持体上に形成せしめた感光層の中に、下記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物を含有せしめた電子写真用感光体に関する。



式中 Ar は置換または非置換の縮合多環式基、または複素環式基を表わし、R はメチル基、エチル基、ベンジル基またはフェニル基を表わす。上記において縮合多環式基とはナフタリン環、アントラセン環などを意味し、複素環式基は窒素、酸素またはイオウなどを含む。

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものに、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によつて帯電せしめ、次いで像露光し、露光部のみの電荷を選択的に消散せしめて静電潜像を得、この潜像部をトナーと呼ばれている染料、顔料などの着色材と高分子物質などの結着剤よりなる検電微粒子などを用いた複写手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所において電荷の逸

(2)

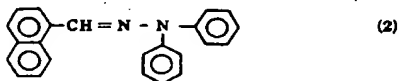
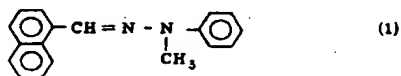
散が少ないこと、(3)光照射によつて速やかに電荷を逸散せしめることなどがあげられる。従来用いられている前記無機物質は、多くの長所を持つていると同時にさまざまな欠点を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記(1)～(3)の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可撓性がなく、ベルト状に加工することがむづかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや硫化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反覆して使用することができない。

近年、これら無機物質の欠点を排除するためにいろいろの有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルbazolと2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体

(3)

上記ヒドラゾン化合物は後述するように、いろいろの材料と組合せることによつて、予期しない効果を有する感光体を提供しうることを発見した。本発明はこの発見に基づくものである。

本発明に用いられる前記一般式(1)のヒドラゾン化合物は、常法によつて製造することができる。すなわち、必要に応じて、結合剤として、少量の酸(水酢酸または無機酸)を添加し、アルコール中で等分子量のアルデヒド類とフェニルヒドラゾン類を縮合することによつて得られる。前記一般式(1)に相当するヒドラゾン化合物を例示すると次の通りである。



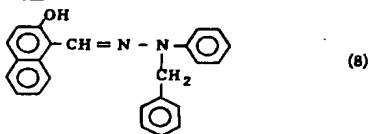
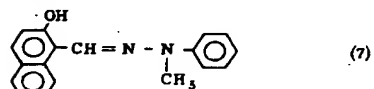
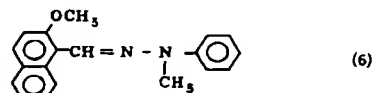
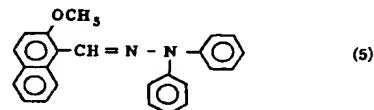
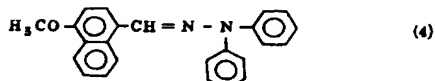
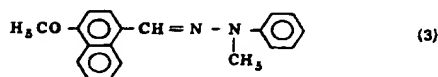
(5)

特開昭55-52063(2)

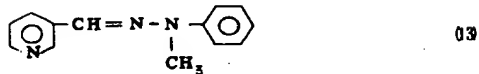
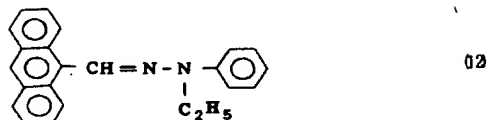
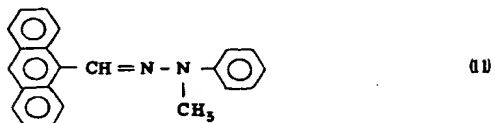
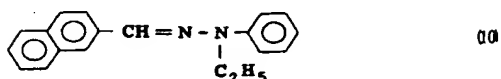
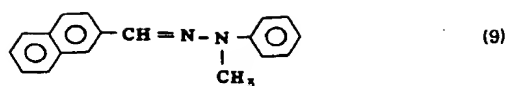
(米国特許3484237)、ポリ-N-ビニルカルbazolをピリリウム塩系色素で増感したものの(特公昭48-25658)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭47-10735)などである。これらの感光体は優れた特性を有するものであり、実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろの要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実情である。一方、これら優れた感光体は、目的によりまたは作製方法により違いはあるが、一般的にいって優れた光導電性物質を使用することにより優れた特性を示している。

本発明者らは、これらの光導電性物質の研究を行つた結果、上記一般式(1)で表わされるヒドラゾン化合物が、電子写真用感光体の光導電性物質として有効に働き、さらにまた電荷担体移動物質としてすぐれていることを発見した。すなわち、

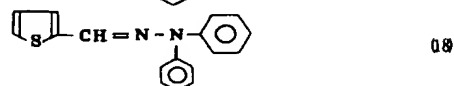
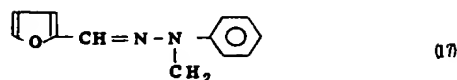
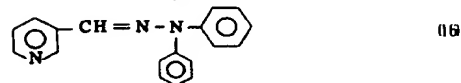
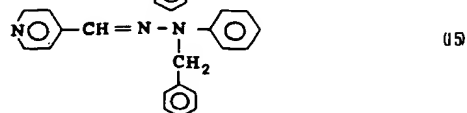
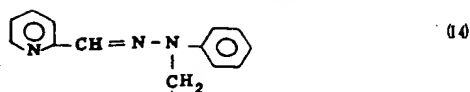
(4)



(6)



(7)



(8)

本発明の感光体は以上のようなヒドラゾン化合物を含有するものであるが、これらヒドラゾン化合物の応用の仕方によつて、第1図～第3図に示したようにして用いることができる。第1図の感光体は導電性支持体1の上にヒドラゾン化合物、増感染料および結合剤（樹脂）よりなる感光層2を設けたものである。第2図の感光体は導電性支持体1の上に電荷担体発生物質3を、ヒドラゾン化合物と結合剤からなる電荷移動媒体4の中に分散せしめた感光層2'を設けたものである。また第3図の感光体は導電性支持体1の上に電荷担体発生物質3を主体とする電荷担体発生層5と、ヒドラゾン化合物を含む電荷移動層4からなる感光層2''を設けたものである。

第1図の感光体において、ヒドラゾン化合物は光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成および移動はヒドラゾン化合物を介して行なわれる。しかしながらヒドラゾン化合物は光の可視領域においてはほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のために

(9)

は可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

第2図の感光体の場合には、ヒドラゾン化合物が、結合剤（または結合剤と可塑剤）とともに電荷移動媒体を形成し、一方無機または有機の顔料のような電荷担体発生物質が、電荷担体を発生する。この場合、電荷移動媒体は主として電荷担体発生物質が発生する電荷担体を受け入れ、これを移動する能力を持っている。ここで電荷担体発生物質とヒドラゾン化合物が、たがいに、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷担体発生物質に電荷担体を効率よく発生するためには、電荷担体発生物質表面まで、光を透過させる必要があるからである。本発明記載のヒドラゾン化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷担体発生物質と組合わせた場合、特に有効に電荷担体移動物質として働くのがその特長である。

第3図の感光体では電荷移動層4を透過した光

(10)

が、電荷担体発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起こり、一方、電荷移動層は電荷担体の注入を受け、その移動を行うもので、光伝達に必要電荷担体の発生は、電荷担体発生物質で行われ、また電荷担体の移動は、電荷移動媒体（主として本発明のヒドラゾン化合物が動く）で行なわれるという機構は第2図に示した感光体の場合と同様である。ここでも、ヒドラゾン化合物は電荷移動物質として動く。

第1図の感光体を作製するには、結合剤を溶かした溶液にヒドラゾン化合物を溶解し、さらに必要に応じて、増感染料を加えた液を、導電性支持体上に塗布、乾燥する。第2図の感光体を作製するにはヒドラゾン化合物と結合剤を溶解した溶液に電荷担体発生物質の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体上に塗布、乾燥する。また第3図の感光体は、導電性支持体上に、電荷担体発生物質を裏面塗着するか、あるいは、電荷担体発生物質の微粒子を、必要に応じて結合剤を溶解した適当な溶液中に分散し、さらに必要があれば、例え

(11)

ばバブ研削などの方法によつて表面仕上げをするか、膜厚を調整した後、その上にヒドラゾン化合物および結合剤を含む溶液を塗布、乾燥して得られる。塗布は通常の手段、例えばドクターブレード、ワイヤーバーなどを用いて行う。

感光層の厚さは第1図および第2図のものでは3～50μ、好ましくは5～20μである。また第3図のものでは、電荷担体発生層の厚さは、5μ以下、好ましくは2μ以下であり、電荷移動層の厚さは3～50μ、好ましくは5～20μである。また第1図の感光体において、感光層中のヒドラゾン化合物の割合は、感光層に対して30～70重量%、好ましくは約50重量%である。また、可視領域に感光性を与えるために用いられる増感染料は、感光層に対して0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%である。第2図の感光体において、感光層中のヒドラゾン化合物の割合は10～95重量%、好ましくは30～90重量%であり、また電荷担体発生物質の割合は50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。第3

(12)

図の感光体における電荷移動層中のヒドラゾン化合物の割合は、第2図の感光体の感光層の場合と同様に10～95重量%、好ましくは30～90重量%である。なお、第1～3図のいずれの感光体の作製においても、結合剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体において、導電性支持体としては、アルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは、導電処理を施した紙などが用いられる。結合剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの重合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性かつ接着性のある樹脂はすべて使用できる。可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタリン、ジブチルナフタレートなどが用いられる。また第1図の感光体に用いられる増感

(13)

染料としては、アリザンブルー、ピクトリアブルーB、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレット6Bのようなトリアルルメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミンGエキストラ、エオシンB、エリトロシン、ローズベンガル、フルオレセインのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのようなシアニン染料、2,6-ジフェニル-4-(N,N-ジメチルアミノフェニル)チアピリリウムパークロレート、メンゾピリリウム塩（特公昭48-25658記載）などのピリリウム染料などが挙げられる。

第2図および第3図に示した感光体に用いられる電荷担体発生物質は、例えばセレン、セレン-テルル、酸化カドミウム、酸化カドミウム-セレンなどの無機顔料、有機顔料としては例えばシアニジンブルー25（カラーインデックスCI21180）、シアニジンレッド41（CI21200）、シアニジンレッド52（CI45100）、シアニジンブラックレッド3

(14)

(CI 45210)、カルバゾール骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-8740)、ステリルスチルベン骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-48859)、トリフェニルアミン骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-45812)、ジベンゾチオフェン骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-86255)、オキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-77155)、フルオレノン骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-87351)、ビスステルベン骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-81790)、ジステリルオキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-66711)、ジステリルカルバゾール骨核を有するアゾ顔料(特願昭52-81791)などのアゾ顔料、例えばシーアイビグメントブルー16(CI 74100)などのフタロシアニン系顔料、例えばシーアイパットブラウン5(CI 73410)、シーアイパットグレイ(CI

(15)

例1

グイアンブルー(シーアイビグメントブルー25 CI 21180)2部、テトラヒドロフラン98部を加え、これをボールミル中で粉砕、混合して電荷担体発生顔料分散液を得た。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ1μの電荷担体発生層を形成せしめた。次いで造式(I)で示されるヒドラゾン2部、ポリカーボネート樹脂(タイジン製パンライトL)3部、およびテトラヒドロフラン45部を混合、溶解して得た電荷移動層形成液を、上記の電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して厚さ約10μの電荷移動層を形成せしめて感光体51をつくつた。この感光体について、静電複写紙試験装置(KK川口電機製作所製、SP428型)を用いて、-6kVのコロナ放電を20秒間行なつて負に帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位 V_{p0} (V)を測定し、次いでタンダステンランプによつ

(17)

特開昭55-52063(B)

73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB(バイエル社製)インダンスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などである。

なお、以上のようにして得られる感光体には、導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接層層またはバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどであり、また膜厚は1μ以下が好ましい。

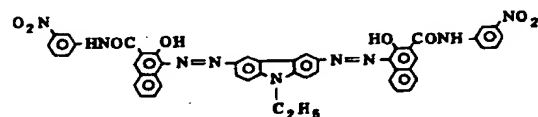
本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光層面に帯電、露光を施した後、現像を行ない、必要によつて、紙などへ転写を行なう。本発明の感光体は感度が高く、また可搬性に富むなどのすぐれた利点を有する。

以下に実施例を示す。下記実施例において部はすべて重量部を示す。

(16)

てその表面が照度20ルクスになるようにして光を照射し、その表面電位が V_{p0} の $\frac{1}{2}$ になるまでの時間(秒)を求め、露光量 $E_{\frac{1}{2}}$ (ルクス・秒)を得た。その結果は $V_{p0} = -980$ V、 $E_{\frac{1}{2}} = 8.6$ ルクス・秒であつた。

例2



(電荷担体発生顔料) 3部

ポリエステル樹脂(デュポン社製、ポリエステルアドヒーズP49000) 1部

テトラヒドロフラン

96部

上記成分をボールミル中で粉砕、混合して電荷担体発生顔料分散液を得た。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、80℃の乾燥器中で5分間乾燥して厚さ1μの電荷担体発生層を形成せしめた。次いで構造式(II)のヒドラゾン2部、ポリカーボネート樹脂(パンライトL)3部およびテトラ

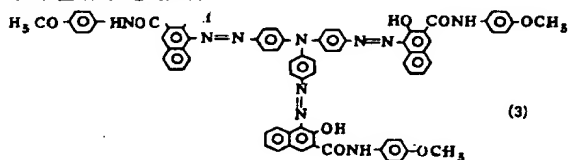
(18)

ヒドロフラン45部を混合、溶解して得た電荷移動層形成液を、電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して厚さ約10μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体5をつくつた。この感光体について例1と同様に負帯電を行ない、 V_{p0} 、 $E_{1/2}$ を測定した。 $V_{p0} = -900$ V、 $E_{1/2} = 4.2$ ルックス・秒であつた。

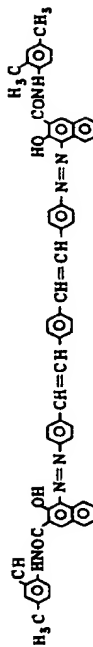
例3～4

例2において用いた電荷担体発生顔料ならびに電荷担体移動物質の代りに、下記に示す電荷担体発生顔料(3)、(4)、ならびに電荷担体移動物質として構造式(4)、(4)のヒドラゾンを用いた以外は、例2の場合と同じようにして、感光体6および7を作製した。

電荷担体発生顔料



(19)



(20)

上記のようにして得た感光体6および7を用い、例1の場合と同じようにして V_{p0} および $E_{1/2}$ を測定して下記に示す値を得た。

	V_{p0} (V)	$E_{1/2}$ (ルックス・秒)
6	-820	4.2
7	-880	2.1

例1～4で得た感光体を用い、市販の複写機で負帯電せしめた後、原図を介して光を照射して静電潜像を形成せしめ、正帯電のトナーからなる乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

例5

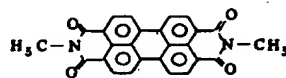
厚さ約300μのアルミニウム板上に、セレンを厚さ1μに真空蒸着して電荷担体発生層を形成せしめた。次いで、構造式(5)のヒドラゾン2部、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアディンブ49000)3部およびテトラヒドロフラン45部を混合、溶解して電荷移動層形成液

(21)

をつくり、これを上記の電荷担体発生層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約10μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体5を得た。この感光体を例1と同じようにして V_{p0} および $E_{1/2}$ を測定した。 $V_{p0} = -905$ V、 $E_{1/2} = 6.2$ ルックス・秒であつた。

例6

例5のセレンの代りにペリレン系顔料



を厚さ約0.3μに真空蒸着して電荷担体発生層を形成せしめた。次いで電荷担体移動物質として構造式(9)のヒドラゾンを用いた以外は、例5の場合と同様にして感光体6を作製し、 V_{p0} および $E_{1/2}$ を測定した。 $V_{p0} = -1180$ V、 $E_{1/2} = 6.0$ ルックス・秒であつた。

例5、6で得た感光体を用い、市販の複写機によつて負帯電せしめた後、原図を介して光照射し

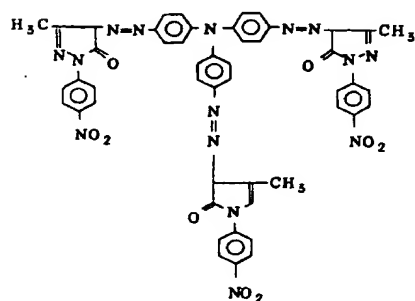
(22)

て静電潜像を形成せしめ、正帯電のトナーからなる乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない、鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

例 7

クロルダイアンブルー(ダイアンブルーのメンジシン核のメトキシ基の代りにクロルの入つたもの)1部にテトラヒドロフラン158部を加えた混合物をボールミル中で粉砕、混合した後、これに構造式(1)のヒドラゾン12部、ポリエステル樹脂(デニボン社製ポリエステルアディーシブ49000)18部を加えて、さらに混合して得た感光層形成液を、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥して厚さ約16μの感光層を形成せしめて、本発明の感光体7を作製した。この感光体を用い、例1で用いた装置を使用し、+6kVのコロナ放電によつて正帯電せしめ、 V_{p0} および $E_{1/2}$ を測定した。 $V_{p0}=946V$ 、 $E_{1/2}=5.8$

(23)



(24)

上記のようにして得た感光体底8、底9、底10を用い、例7の場合と同じようにして V_{p0} および $E_{1/2}$ を測定して下記に示す値を得た。

	$V_{p0}(V)$	$E_{1/2}$ (ルクス・秒)
底8	960	5.2
底9	920	9.8
底10	820	8.6

例7~10で得た感光体底7~底10を用い、市販の複写機により正帯電せしめた後、原図を介

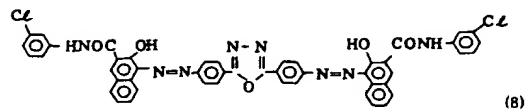
(25)

ルックス秒であつた。

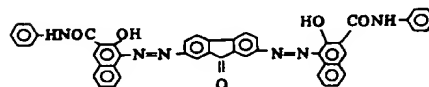
例8~10

例7において用いたクロルダイアンブルーならびに構造式(1)のヒドラゾンの代りに、それぞれ下記に示す電荷担体発生顔料(8)、(9)、(10)ならびに電荷担体移動物質として構造式(1)、(4)、(5)で示すヒドラゾンを用いて感光体底8、底9、底10を作製した。

電荷担体発生顔料



(8)



(9)

(24)

して光を照射して静電潜像を形成せしめ、負帯電のトナーからなる乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない、鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

図面の簡単な説明

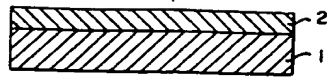
第1図~第3図は本発明にかかわる電子写真用感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

1...導電性支持体、2、2'、2''...感光層、3...電荷担体発生物質、4...電荷移動層、5...電荷担体発生層。

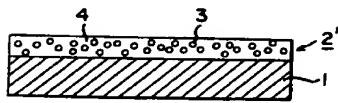
特許出願人	株式会社	リコー
代理人	星野	恒司
	鈴木	和夫
	高野	明近

(26)

第 1 図



第 2 図



第 3 図

